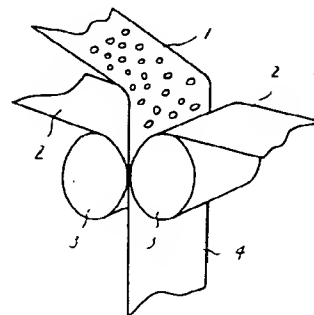


(54) **LAMINATED PAPER**

- (11) Kokai No. 54-78783 (43) 6.23.1979 (19) JP
(21) Appl. No. 52-146479 (22) 12.6.1977
(71) SHOWA DENSEN DENRAN K.K. (72) OSAMU SHIMIZU(3)
(52) JPC: 25(9)A2
(51) Int. Cl². B32B27/12

PURPOSE: Cellulose paper is laminated with a perforated film of silicone-grafted polyolefin in the presence of a silanol condensation catalyst and fused to effect the crosslinking; thereby producing laminated paper for breathable packaging paper with high laminate adhesion.

CONSTITUTION: Two sheets of cellulose paper as kraft paper 2, 2 are laminated on both sides of silicone-grafted polyolefin film 1 and pressed under heating to produce laminated paper 4. The silanol catalyst may be added to pellets of the silicone-grafted polyolefin and then made into films or may be added thereto prior to grafting.

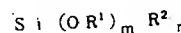


(54) **PRODUCTION OF IMPROVED OLEFINIC POLYMER**

- (11) Kokai No. 54-78786 (43) 6.23.1979 (19) JP
(21) Appl. No. 52-145131 (22) 12.5.1977
(71) SHOWA DENKO K.K. (72) KIWAMU HIROTA(2)
(52) JPC: 26(3)B11;26(3)A272.115
(51) Int. Cl². C08F10/00, C08F4/64

PURPOSE: The polymerization of olefins is conducted in the presence of a specifically treated titanium coatalyst and an organoaluminum compound to produce improved polymers with high mechanical properties and good moldability free from corrosion of extruders and clogging of screens.

CONSTITUTION: Tetramethoxysilane and the like shown as the formula (R^1 , R^2 are alkyls) is crashed together with magnesium chloride. The resulting mixture is incorporated simultaneously with a titanium halide as titanium tetrachloride and a compound with M-O linkages (M is Si, P and others) as ethyldiethylphosphinite and they are treated at 20~120°C. Then the product is washed with an inert solvent as toluene to obtain the solid component. The polymerization of propylene is conducted in the presence of the resulting solid component and an organoaluminum compound as triethylaluminum to produce objective olefinic polymers.



(54) **PRODUCTION OF TRANSPARENT GLASS FIBER REINFORCED RESIN**

- (11) Kokai No. 54-78787 (43) 6.23.1979 (19) JP
(21) Appl. No. 52-146677 (22) 12.6.1977
(71) SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K. (72) TOSHIYUKI IWAHASHI(2)
(52) JPC: 26(3)C162.1;26(3)C5;26(3)C51;26(3)A103
(51) Int. Cl². C08F220/14, C08F2/44, C08F299/02, C08F299/04, C08J5/04

PURPOSE: To obtain the title resin having improved transparency, set-through, weatherability, the refractive index equal to that of alkali-containing glass fibers, by polymerizing methyl methacrylate, a chalogenatec, vinyl aromatic hydrocarbon, an unsaturated polyester, etc.

CONSTITUTION: A) 65~75 wt. % of methyl methacrylate is preliminarily polymerized with B) 18~26 wt. % of a (halogenated) vinyl aromatic hydrocarbon, e.g., styrene, C) 3~10 wt. % of an unsaturated polyester, a glycidyl ether-type epoxy resin, or a vinyl ester obtained by reacting the epoxy resin with an unsaturated monobasic acid, e.g., acrylic acid, etc., and, if necessary, D) a compound having two or more ethylenic unsaturated groups, e.g., divinylbenzene to give a syrupy precondensate, which is impregnated into glass fibers and polymerized to form the desired reinforced resin.

USE: A syrupy precondensate impregnated into a roving, a mat, etc. made of C-glass fibers is polymerized to be set.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-078787

(43)Date of publication of application : 23.06.1979

(51)Int.Cl.

C08F220/14
C08F 2/44
C08F299/02
C08F299/04
C08J 5/04

(21)Application number : 52-146677

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.12.1977

(72)Inventor : IWAHASHI TOSHIYUKI
YAMAZAKI MASAHIRO
FUJITA TAKANOBU

(54) PRODUCTION OF TRANSPARENT GLASS FIBER REINFORCED RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title resin having improved transparency, set-through, weatherability, the refractive index equal to that of alkali-containing glass fibers, by polymerizing methyl methacrylate, a halogenated, vinyl aromatic hydrocarbon, an unsaturated polyester, etc.

CONSTITUTION: A) 65W75 wt.% of methyl methacrylate is preliminarily polymerized with B) 18W26 wt.% of a (halogenated) vinyl aromatic hydrocarbon, e.g., styrene, C) 3W10 wt.% of an unsaturated polyester, a glycidyl ether-type epoxy resin, or a vinyl ester obtained by reacting the epoxy resin with an unsaturated monobasic acid, e.g., acrylic acid, etc., and, if necessary, D) a compound having two or more ethylenic unsaturated groups, e.g., divinylbenzene to give a syrupy precondensate, which is impregnated into glass fibers and polymerized to form the desired reinforced resin.

USE: A syrupy precondensate impregnated into a roving, a mat, etc. made of C-glass fibers is polymerized to be set.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—78787

⑪Int. Cl.²
C 08 F 220/14
C 08 F 2/44
C 08 F 299/02
C 08 F 299/04
C 08 J 5/04

識別記号 ⑬日本分類
26(3)-G-162.1
26(3) C 5
26(3) C 51
26(3) A 103

⑭公開 昭和54年(1979)6月23日
⑮特許出願番号 6358—4J
6358—4J
7455—4J
7455—4J
7415—4F
⑯発明の数 4
⑰審査請求 未請求
(全 8 頁)

⑭透明なガラス繊維強化樹脂の製造方法

⑱特 願 昭52—146677

⑲出 願 昭52(1977)12月6日

⑳発明者 岩橋俊之
豊中市新千里北町2丁目10番5号

㉑発明者 山崎正弘
茨木市桑田町2番1号

同 藤田隆宣
高槻市玉川1丁目26

㉒出願人 住友化学工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地

㉓代理人 弁理士 木村勝哉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

透明なガラス繊維強化樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

① (A) メタアクリル酸メチルが65～74重量%

(B) ビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素が15～26重量%

(C) 不飽和酸、飽和酸、グリコールからなる不飽和ポリエステル、あるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂あるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸からなるビニルエステルの単独あるいは混合物が3～10重量%

からなる液状混合物を重合硬化させることにより、実質的に含アルカリガラス繊維と等しい屈折率を有する樹脂を形成させることを特徴とする透明なガラス繊維強化樹脂の製造方法。

② (A) メタアクリル酸メチルが65～74重量%

(B) ビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素が15～26重量%

(C) 不飽和酸、飽和酸、グリコールからなる不飽和ポリエステルあるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂あるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸からなるビニルエステルの単独あるいは混合物が3～10重量%

からなる液状混合物に、該液状混合物に対し、

(D) エチレン性不飽和基を2ヶ以上有する化合物を0.1～10重量%

を含有させた組成の混合物を重合硬化させる事により、実質的に含アルカリガラス繊維と等しい屈折率を有する樹脂を形成させることを特徴とする透明なガラス繊維強化樹脂の製造方法。

③ (A) メタアクリル酸メチルが65～74重量%

量多、

(b) ビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素が1/5〜2/6重量多、

(c) 不飽和酸、飽和酸、グリコールからなる不飽和ポリエステルあるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂あるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸からなるビニルエステルの単独あるいは混合物が3〜1/0重量多

からなる液状混合物に、該液状混合物に対し、

(d) エチレン性不飽和基を2ヶ以上有する化合物を0〜1/0重量多及び

(e) 一種以上の紫外線吸収剤を0.01〜1重量多

を含有させた組成の混合物を重合硬化させる事により、実質的に含アルカリガラス繊維と等しい屈折率を有する樹脂を形成させることを特徴とする透明なガラス繊維強化樹脂の製造方法。

(d) 一種以上の紫外線吸収剤を0〜1重量多

を含有させた組成の混合物を重合硬化させ、該重合体の表面を

(e) 耐候性の良好なる樹脂層で覆う事を特徴とする透明なガラス繊維強化樹脂の製造方法。

(f) (e)が耐候性の良好なるメタアクリル酸メチルを主成分とする樹脂層である特許請求の範囲第5項記載の方法。

(g) (e)が耐候性の良好なるポリフッ化ビニルを主成分とする樹脂層である特許請求の範囲第5項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、透明なガラス繊維強化樹脂用の組成物及び製造方法に関するものである。更に詳しくは、含アルカリガラス繊維に対し、等しい屈折率を有し、透明性、透視性にすぐれ、且つ、耐候性にすぐれたガラス繊維強化樹脂を得る為の組成物及びその製造方法に関するものである。

④ (A)/(B)の重量比が80/20〜70/30なる組成の予備重合シロップあるいは重合体-単量体溶液シロップを使用することを特徴とし、実質的に含アルカリガラス繊維と等しい屈折率を有する樹脂を形成させる特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の方法。

⑤ (A) メタアクリル酸メチルが6/3〜7/4重量多、

(b) ビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素が1/5〜2/6重量多、

(c) 不飽和酸、飽和酸、グリコールからなる不飽和ポリエステルあるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂あるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸からなるビニルエステルの単独あるいは混合物が3〜1/0重量多

からなる液状混合物に、該液状混合物に対し

(d) エチレン性不飽和基を2ヶ以上有する化合物を0〜1/0重量多及び

従来、ガラス繊維に重合可能な液状組成物、例えば、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂あるいは、メタアクリル酸メチルシロップを含まない又は混合して重合し、ガラス繊維で強化された樹脂の製造は公知であり、主として板状成形品、浴槽、便槽、浄化槽、タンク、容器、ヘルメット、自動車等の車輦用品、電機、電子機器部品、美術品等各種用途に広く使用されている。

特に重合可能な液状組成物のうち、メタアクリル酸メチルを主原料とするものは、耐候性にすぐれ、変色、変質の心配がなく、しかも機械的強度がすぐれていることから主として平板あるいは波板の形で、屋外に使用されている。

このようなガラス繊維強化樹脂は、反応器内でメタアクリル酸メチルを部分重合するか、又は容器内でメタアクリル酸メチルポリマーをメタアクリル酸メチルに溶解して得られるいわゆるメタアクリル酸メチルシロップをガラス繊維に含浸させ、このようにして得られた含浸物を加熱硬化せしめることによって製造される。

しかしながら、このような従来の方法では、得られるガラス繊維強化樹脂は、透明性が劣っており、ガラス繊維が見える為、透視することができないと云った欠点を有する。

特に透明性が劣る理由はガラス繊維の屈折率が $1.51 \sim 1.55$ であるのに対し、メタアクリル酸メチルモノマーの屈折率は約 1.47 であり、屈折率の差が大きすぎる為であり、透過率とくに透視性が要求される用途即ち、従来、温室、建材などに使われているが、透過率透視性が劣り、商品価値としては不十分であった。

従って、ここにメタアクリル酸メチル樹脂の特徴である透明性を出来るだけ損なわないで、しかも、耐候性良好なガラス繊維強化樹脂の出現が望まれる。

かかる要望を満足させる為にガラス繊維と実質的に等しい屈折率を有する樹脂を形成しうる組成のメタアクリル酸メチルを含有する重合可能な液状組成物を使用する方法が考えられる。

かかる方法は、従来、いくつか提案され、こ

多量に使用するなどの方法で硬化時間を短くしようとすると、得られるガラス繊維強化樹脂の強度が低下して、実用性がなくなる事が判明した。

本発明者らは、かかる点にかんがみ、更に鋭意研究を進めた結果、メタアクリル酸メチルと不飽和ポリエステル、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビニルエステルの単独あるいは混合物と、ビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素とから得られる単量体-重合体混合物を組み合わせて使用し、透明性にすぐれ、且つ、耐候性の良好なガラス繊維強化樹脂を短時間で得られる事を見出し、従来の欠点を解消したガラス繊維強化樹脂の高効率で生産性の高い製造方法を提供するものである。

即ち、本発明の要旨とするところは、含ガラス繊維と等しい屈折率を有する樹脂を得るに、(A)メタアクリル酸メチル $65 \sim 74$ 重量%、(B)ビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素 $18 \sim 26$ 重量%、(C)不飽和

これらの提案のうち、特開昭49-45972および特開昭48-56248等に記載されているようにメタアクリル酸メチルとスチレンとの単量体混合物を部分重合して得られる単量体-重合体混合物（以下シロップと呼ぶ）をガラス繊維に含浸又は混合し重合して、ガラス繊維強化樹脂を得る方法はこれまで種々検討されている。

しかしながら、これらの方法では、一般に重合時間が長くなり、工業化に際し、生産能率が大幅に低下し、又、製品の耐クレーキング性が劣ると云う欠点を有している。

即ち、メタアクリル酸メチルとビニル芳香族炭化水素あるいは、ハロゲン化ビニル芳香族炭化水素を共重合せしめる場合には、たとえ、これらを部分的に共重合してシロップとしてから、ガラス繊維に含浸しても、硬化に必要な時間があまりに長過ぎるため、所定の硬化ゾーンで生産できるガラス繊維強化樹脂の量が少なく、生産性が低い為、工業的実施の見地において、実用性がなく、又このような場合、重合開始剤を

ポリエステルあるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、あるいはビニルエステルの単独あるいは混合物 $3 \sim 10$ 重量%、及び/あるいは、更に(D)エチレン性不飽和基を 2 ヶ以上する化合物 $0.1 \sim 10$ 重量%、及び/あるいは更に(E) 1 種以上の紫外線吸収剤 $0.01 \sim 1$ 重量%からなる組成物を重合しあるいは更に(F)表面をメタアクリル酸メチルあるいはポリフッ化ビニルを主成分とする耐候性にすぐれた樹脂層で覆うこともできることを特徴とする耐候性、透明性にすぐれたガラス繊維強化樹脂の製造方法である。

本発明の方法による場合は、ガラス繊維に含浸したのち、硬化に必要な時間が短くして、即ち、生産性を高くして透明性及び強度のすぐれたガラス繊維強化樹脂を製造しうると共に、本発明で得られるガラス繊維強化樹脂は強度低下、及び着色色に関する耐候性及び耐溶剤性の点で、大幅に改良されている。

本発明に用いられるメタアクリル酸メチルは、耐候性、透明性にすぐれているが、メタアクリ

1994

耐クレージング性の低下、屈折の増大及び硬化時間が長くなる為好ましくない。

一般にアクリル系樹脂の熱変形温度を上昇させる為、 α -メチルスチレン、メタアクリル酸の添加が有効で、且つ、容易な方法である事が知られており、本発明においても熱変形温度を更に向上させる為、エチレン性不飽和カルボン酸を通常1〜10重量部の範囲で添加する事もできる。本発明でいうエチレン性不飽和カルボン酸とはアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸などのアルキル置換アクリル酸、芳香族置換アクリル酸等を含むが、特にメタアクリル酸が好ましく、10重量部を超える添加は、メタアクリル酸メチル、ビニル芳香族炭化水素との共重合操作において、白濁析出等の困難を生じ易く、又、耐熱性の低

下、脆化性の増大等の品質上の欠陥が現われるので好ましくなく、又、ノ重量多未滿の紙類は、耐熱性を向上させる効果が現われず、好ましくない。

リエーテル、トリアリリイソシズレート、
 テカメチレングリコールジメタアクリレート等
 が代表的であり、これらを単独あるいは併用し
 て、使用できる。これら架橋性モノマーは、熱
 可塑性樹脂を架橋し、不溶不融化する事により、
 耐溶剤性を向上させ、且つ耐熱性を向上させる
 為に添加し、通常0.1〜1.0重量%の範囲で添
 加する事が好ましい。架橋性モノマーの添加量
 が0.1重量%未満では効果が充分現われず、又、
 1.0重量%を超えると可塑性が低下し又、耐衝
 撃性の低下等の品質上の欠陥が現われるので好
 ましくない。

本発明に用いられる不飽和ポリエステルとしては、不飽和酸として、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ヘット酸、無水ハイメック酸等、飽和酸として無水フタル酸、無水フタル酸、アサビン酸等、グリコールとして、エチレングリコール、プロピレングリコール、ノ，ノ，ジブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコ

ール、2、2-リエチルプロパンジオール-1、3、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA-プロピレングリコール、1、4-シクロヘキサジメタノール等から選ばれた適当な組み合わせにより、重合反応により得られるものをあげることができる。

又、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては多価フェノールとしてビスフェノール-A、ハロゲン置換ビスフェノール-A、アルキル置換ビスフェノール-A等とエピクロロヒドリンから得られるもの、あるいは、不飽和化合物として、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の架橋性モノマーと過安息香酸、過酢酸、過ギ酸等の有機過酸から得られるもの、あるいは、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコールなどの脂肪族アルコールとエピクロロヒドリンから得られるものなどをあげる事が出来る。又、ビニルエステルとしては、前記のようなグリシジルエーテル型

エポキシ樹脂と、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸などの不飽和一元基酸と、あるいは、一部マレイン酸、コハク酸のような不飽和多塩基酸、フタル酸のような飽和多塩基酸で置換し、反応させて得られるものがあげられる。これら、不飽和ポリエステル、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビニルエステルは、重合反応を行なう組成物の組み合わせにより、種々の特性を有しうるが、本発明においては、硬化時間の短縮、屈折率の向上、耐熱性、耐薬品性の向上などの効果を見出し、通常3~10重量部の範囲内で添加するのが好ましく、3重量部未満では充分な効果が現われず、10重量部を超えると耐熱性の低下、粘度の上昇等で、品質、生産性において不利となる為、好ましくない。

本発明で云う紫外線吸収剤とは、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、p-オクチルフェニルサリシレート等のサリシ

レート等のサリシレート系紫外線吸収剤、あるいは、2-ヒドロキシ-4-tert-ブチル-6-メチル-2,4,6-トリメチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤等を含むが、ガラス繊維強化樹脂を用いる目的により、透過する光の紫外線を減衰する為、これらの1種あるいは、1種以上の紫外線吸収剤を単独あるいは併用し、0.01~1重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では、耐候性改良に充分効果が現われず、又、1重量部を超えると却って着色する為好ましくない。特に紫外光の受光に非常に影響のある槽物を育成する為の温室用被覆材として、本発明のガラス繊維強化樹脂が用いられる場合、サリシレート系紫外線吸収剤としてp-オクチルフェニルサリシレート等の最大吸収波長290~330nmを有する紫外線吸収剤とベンゾフェノン系紫外線吸収剤として2-ヒドロキシ-4-tert-ブチル-6-メチル-2,4,6-トリメチルベンゾフェノン等の最大吸収波長270~340nmを有する紫外線吸収剤との併用により、透過する紫外線の波長を350~380nmにし、植物育成に支障ないようにする事ができる為、特に好ましい。

又、更にすぐれた耐候性を得る為、本発明で

得られるガラス繊維強化樹脂の表面を、耐候性のすぐれた樹脂層で覆う事も有用である。耐候性のすぐれた樹脂としては、メタアクリル酸メチルを主成分とする樹脂、ポリフッ化ビニルを主成分とする樹脂等を挙げられるが、いずれも前記の紫外線吸収剤を含有しても差しつかえなく、実施の方法としてはフィルムの高圧着、接着剤による接着、あるいは重合硬化時の表面平滑性を付与する成形材の内側にあるいは代替として使用する事などにより、ガラス繊維強化樹脂の表面と充分密着した樹脂層が得られ、耐候性、耐腐蝕性を大幅に改良することができる。

更に、本発明による作用効果に支障ない程度に、透明性重合体例えばメタアクリル酸メチル樹脂、スチレン樹脂、メタアクリル酸メチル-スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン-アクリロニトリル樹脂、飽和脂肪族ポリエステル、飽和芳香族ポリエステル、セルロースアセテートブチレート、α-メチルスチレン-アクリロニトリル樹脂などの単独あるいは混

合を、混合あるいは溶して使用するもでき、収低下、着色性改良などの効果を付与することも可能である。

本発明に用いられるガラス繊維（含アルカリガラス繊維）としては、従来公知のものであり、形状は、ロービング、サーフェーシング・マット、チョップドストランド、チョップドストランドマット、糸子織、格子織、平織、目披平織、綾織、ネットなど、いずれの形状でも可能であり、その添加使用割合も従来と変わるところはなく、通常10〜40重量部が好ましく、いずれの場合でも、樹脂組成を本発明の範囲内で選択することにより、樹脂の屈折率をガラス繊維の屈折率に一致させ、透明性、透視性にすぐれたガラス繊維強化樹脂を得ることができる。樹脂の屈折率をC-ガラス繊維（含アルカリガラス繊維、屈折率：1.51〜1.52）の屈折率と合わせるには、メタアクリル酸メチル65〜74重量部、ビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素（例えばステレン）

が15〜26重量部、不飽和ポリエステルオリシジルエーテル型エポキシ樹脂あるいはビニルエステルが3〜10重量部の組成割合で重合硬化することにより、樹脂の屈折率を1.51〜1.52とし、透明性の良好なガラス繊維強化樹脂を得ることができる。

本発明において使用されるシロップは、メタアクリル酸メチル、ステレン、メタアクリル酸のような単量体と不飽和ポリエステル、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビニルエステルなどの重合体を混合、溶解しても得られるが、メタアクリル酸メチル、及びステレン等のビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素の共重合体を、単量体に混合、溶解して得られる溶液シロップあるいはメタアクリル酸メチル及びステレン等のビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素の単量体を部分共重合して得られる予備重合シロップを用いるのが好ましい。実質的にローガラス繊維（含アルカリガラス繊維、屈折率1.51

〜1.52）と等しい屈折率を有する樹脂を形成させるためには、メタアクリル酸メチル及びビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素からなる該溶液シロップ及び該予備重合シロップ中の単量体及び共重合体のメタアクリル酸メチル/ビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素の組成比が60/20〜70/30の範囲であることが好ましく、更に好ましい組成比は、76/22〜72/28である。この範囲外では、最終的に得られる樹脂の屈折率が、C-ガラス繊維の屈折率と大きく異なる為、ガラス繊維が肉眼ではっきり見え、充分な透明性が得られず、又、更に不飽和ポリエステル、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビニルエステル等と混合し重合した場合、最終的な樹脂の屈折率が、溶液シロップあるいは予備重合シロップ中の重合体の屈折率と一致しなくなる為内部ヘイズ（白濁）を生じる為、好ましくない。

部分的に共重合させる場合には、重合開始剤を用いるか、熱重合によるのが普通であり、こ

の場合、分子量調節剤を使用するのも有用である。

本発明において用いるシロップをゲル化しない程度に部分的に共重合せしめてから反応を停止する方法としては、冷却によるか、又は、重合禁止剤の添加によるのが普通である。

本発明においてシロップをガラス繊維に含浸後、硬化させるには、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物のごとき重合開始剤による熱的ラジカル重合による方法、ラジカル重合開始剤と重合促進剤とを併用した通常、レドックス触媒として公知のもの、例えばベンゾイルパーオキシドとジメチルアニリンあるいはジメチル-p-トリイリンのごとき組み合わせのものを使用する方法、あるいは、光増感剤としてベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のカルボニル化合物、アシルアリルスルフィド、テトラエチルチ

ウラムジスルフィドの硫黄化合物、 π 、 ρ -アントラキノン、 γ -メチルアントラキノン等の多環キノン化合物、トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物、ハロゲン化合物、アゾ化合物などを単独、あるいは併用して使用する紫外線を照射する方法、更に前記光増感剤に促進剤としてアニリン類、イミダゾール類、ピリジン類、チオ尿素類を添加し、光重合硬化時間を短縮する方法、放射線による方法などいずれの方法によっても重合硬化可能であり、ラジカル重合開始剤は、通常0.01〜5重量部を添加するのが好ましく、硬化の際の反応温度は、通常常温〜120℃程度であり、更に好ましくは60〜80℃の範囲が好ましい。

本発明の製造方法の実施に際しては、硬化の際、所望の形状になるようなガラス、セロファン、ポリエステルフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、PPフィルム、アルミ、鉄、ステンレスなどの鋳型内、あるいは連続的に移動するステンレス等のベルト間などにより、任意の形状

一例えば、平板、板状、円筒、塔槽類などに成形することができ、又、熱成形等により、後加工も可能である。

尚、本発明において、その他の添加剤として、分子量調節剤、着色剤（染色、顔料）、酸化防止剤、充填剤、熱安定剤等を、適宜シロップに添加した後、ガラス繊維に含浸させても良い。

以下、実施例により、本発明をより具体的に説明するが本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

尚、ここで用いる「部」はすべて重量部である。

実施例1

メタクリル酸メチル（以下MMAと略す）、ビニル芳香族炭化水素としてステレン（以下Stと略す）、不飽和ポリエステル（以下UPと略す）として市販の不飽和ポリエステル樹脂スニアップ[®] M81L（住友化学工業株式会社、モノマー希釈剤としてステレンを40%含有）及び架橋性モノマーとして、エチレングリコ

ールジメタクリレート（以下EGDMと略す）を使用した場合の比較例を第1表に示す。MMA 7.5部、St 2.5部を混合し、重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル（以下AIBNと略す）0.05重量部を混合溶解し、環流冷却器及び攪拌機付反応容器に仕込み、該容器内の空気を窒素にて置換後、100℃に加熱し部分重合させ、粘度約1000センチポイズ（25℃）の粘稠な予備重合シロップを得た。得られた予備重合シロップは、透明で、粘性のある液体であり、不溶性のゲルは含まれていなかった。

次いで、この予備重合シロップ（以下M/Bシロップと略す）を用い、第1表に示す組成により、均一混合溶解し、この混合液を脱酸素した後、含アルカリガラス繊維（屈折率1.52）が最終的に2.5重量部含まれるように均一に充填した平板用重合型内に注入し、前記ガラス繊維に充分含浸させた後、75℃に保たれた加熱浴に浸漬して重合硬化させた。この間、

重合発熱による温度上昇を測定し、最高温度に達するまでの時間を第1表中の硬化時間として示し、最高温度に達した後、120℃で1時間熱処理し、厚さ1mmのガラス繊維強化樹脂板を得た。得られたガラス繊維強化樹脂板について、透明性、耐候性、耐溶剤性について測定した結果を第1表に併記した。耐候性については、東洋理化学工業株式会社製のサニエーターによる促進試験を1000時間行ない、JIS 2-5701に従い測定した耐熱性（以下P₀と略す）で示し、耐溶剤性については酢酸エチル蒸気によるクレージング発生時間を示した。

第 1 表

組成及び評価項目	単位	考 例				本 発 明 の 例				備 考
		1	2	3	4	5	6	7	8	
M/Bシロップ	M/B比	100/0	75/25	55/45	65/35	75/25	75/25	75/25	75/25	
顔料	部	100	100	75.2	85.6	81.8	63.2	81.8	81.8	
MMA	部	—	—	18.5	6.4	9.9	20.1	9.9	9.9	
U.P. 部	部	—	—	8.3	8.3	8.3	16.7	8.3	8.3	※ 8t 40 含有
(相 成 比)	MMA/Bt/U.P.比	100/0/0	75/25/0	80.8/14.3/5	61.8/33.2/5	71.3/23.7/5	67.5/22.5/10	71.3/23.7/5	71.3/23.7/5	※ U.P. は 8t を含まず
BODM	部	—	—	—	—	—	—	1	1	
紫外線吸収剤	部	—	—	—	—	—	—	—	チスビンP 0.02	※ チバ・ガイギー社 製
硬化開始剤	部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	ベンゾイルパーオキシド
硬化時間	分	50	180	40	40	40	30	35	35	
全光線透過率	%	86	89	80	83	90	90	90	90	
平行光線透過率	%	33	40	40	40	75	75	75	75	
透 明 性	—	不良	良好	不良	不良	良好	良好	良好	良好	
耐熱性	分	20	5	25	20	25	30	60	60	
耐 候 性	Pa 時	2	10	5	30	10	12	10	2	

第1表の結果より、MMA/Bt系のガラス繊維強化樹脂に比べ、不飽和ポリエステルを添加することにより、硬化時間が短縮され、即ち生産性が改良され、且つ耐熱性が改良でき、更に架橋性モノマーを少量添加することにより大幅に耐熱性を改良することができる。又、紫外線吸収剤の添加により耐候性を改良する事も容易に可能である。又、透明なガラス繊維強化樹脂を得るにはMMA/Bt比が80/20～70/30以外では、含アルカリガラス繊維の屈折率と一致しない為、充分な透明感が得られないことがわかる。

実施例2

実施例1で得られた本発明の方法による成分5～8のガラス繊維強化樹脂板を用い、メタクリル酸メチルを主成分とするアクリルフィルム（ビカット軟化点70℃、厚み150μ）を、熱プレスにより、温度140℃、圧力10kg/cm²で4分間、加熱圧着を行なった。得られたアクリルフィルムラミネート品の物性は、

第2表に示したが、透明性を損わず、クロスハッチ試験によるハクリは認められず、良好な密着性を有していることがわかる。又、実施例1と同様のサンシャイン・ウェザーメーターによる耐候性促進試験1000時間後の結果でも良好な密着性を有しており、且つ、変色、着色も全く認められず、良好な耐候性を有している事がわかる。

第 2 表

評価項目	本 発 明 の 例				比較例
	5	6	7	8	
アクリルフィルムラミネートの有無	あり	あり	あり	あり	なし
クロスハッチ試験による密着性	良好	良好	良好	良好	—
全光線透過率(%)	90	90	90	90	90
平行光線透過率(%)	75	75	75	75	75
透 明 性	良好	良好	良好	良好	良好
(耐候性試験後の物性)					
クロスハッチ試験による密着性	良好	良好	良好	良好	良好
耐候試験度 Pa (時)	5	5	5	2	10

注：試験法は実施例1と同じ。